

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-033499

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-217371

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.2000

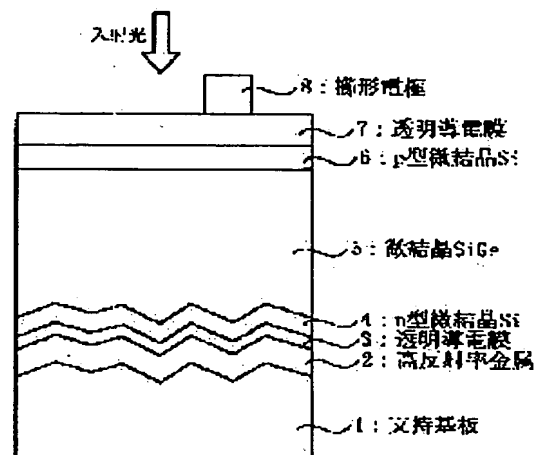
(72)Inventor : ISOMURA MASAO

## (54) PHOTOVOLTAIC DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photovoltaic device in which a microcrystal silicon semiconductor thin film in thickness is used as a photoactive layer.

SOLUTION: In the photovoltaic device, an n-type microcrystal Si film 4, an i-type microcrystal SiGe film 5 and a p-type microcrystal Si film 6 are laminated and formed on a substrate 1. As the film 5, a microcrystal SiGe film whose composition ratio of Ge is at 20 to 40 atomic % and whose crystal particle size is at 5 to 300  $\text{\AA}$ ; is used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-33499

(P2002-33499A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

テ-マ-ト\* (参考)

V 5 F 0 5 1

W

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-217371(P2000-217371)

(22) 出願日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 磯村 雅夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100085213

弁理士 鳥居 洋

Fターム(参考) 5F051 AA04 CA16 CA23 DA04 DA17

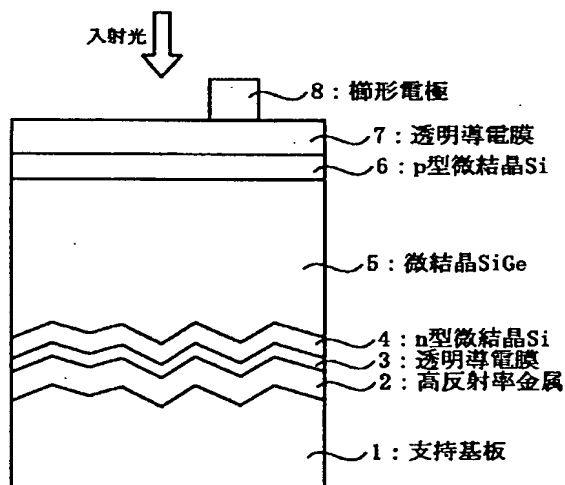
FA02 FA23 GA03

(54) 【発明の名称】 光起電力装置

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、膜厚の薄い微結晶シリコン系半導体薄膜を光活性層に用いた光起電力装置を提供する。

【解決手段】 基板1上にn型微結晶Si膜4、i型微結晶SiGe膜5、p型微結晶Si膜6を積層形成した光起電力装置において、i型微結晶SiGe膜として、Geの組成比が20原子%以上40原子%以下、且つ結晶粒径が5Åないし300Åである微結晶SiGe膜を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルマニウムの組成比が20原子%以上40原子%以下、且つ結晶粒径が5Åないし300Åである微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層として用い、且つその膜厚が1μm以下であることを特徴とする光起電力装置。

【請求項2】 前記結晶粒径が10Åないし200Åであることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、微結晶シリコンゲルマニウム( $\mu\text{c-SiGe}$ )を光活性層に用いた光起電力素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、原料ガスのグロー放電分解や光CVD法により形成される非晶質シリコン(以下、 $\text{a-Si}$ と記す。)を主材料にした光起電力装置は、薄膜、大面積化が容易という特長を持ち、低コスト光起電力装置として期待されている。

【0003】この種の光起電力装置の構造としては、 $\text{p-in}$ 接合を有する $\text{p-in}$ 型 $\text{a-Si}$ 光起電力装置が一般的である。図5はこのような光起電力装置の構造を示し、ガラス基板21上に、透明電極22、 $\text{p型a-Si}$ 層23、真性( $i$ )型 $\text{a-Si}$ 層24、 $\text{n型a-Si}$ 層25、金属電極26を順次積層することにより作成される。この光起電力装置は、ガラス基板21を通して入射する光により光起電力が発生する。

【0004】上記した $\text{a-Si}$ 光起電力装置は、光照射後、光劣化が生じることが知られている。そこで、薄膜で且つ光照射に対して安定性の高い材料として、微結晶シリコンがあり、この微結晶シリコンを光活性層に用いた光起電力装置が提案されている(例えば、特開平5-10055号公報参照。)。この微結晶シリコンは微結晶 $\text{Si}$ 相と $\text{a-Si}$ 相とが混在する薄膜である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、非晶質シリコン( $\text{Si}$ )系の半導体膜の持つ欠点である光劣化を克服する技術として、微結晶シリコン( $\text{Si}$ )が注目されているが、微結晶シリコンは非晶質シリコンに比べ吸収係数が小さい。このため、光活性層に用いようとすると、2μmもしくはそれ以上の膜厚を要するため、太陽電池の生産性を考えた場合、非常に速い成膜速度を要求される。しかしながら、現状では良質な特性を維持したままこのような成膜速度を達成することはできない。

【0006】そこで、この発明者は、微結晶シリコンより光吸収係数が大きい微結晶シリコンゲルマニウム( $\text{SiGe}$ )を光活性層に用い、必要な光活性層の膜厚を薄くすることで、従来の問題点を解決することを鋭意検討した。問題解決には以下の点が満足されなくてはならな

いことが分かった。

【0007】活性層の膜厚を1μm以下にするためには少なくとも微結晶シリコンの3倍程度の吸収係数が必要である。このためには、微結晶シリコンゲルマニウム( $\text{SiGe}$ )の中のゲルマニウム( $\text{Ge}$ )の組成比が20原子%以上である必要がある。

【0008】この発明は、上記事情に鑑みなされたものにして、膜厚の薄い微結晶シリコン系半導体薄膜を光活性層に用いた光起電力装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、ゲルマニウムの組成比が20原子%以上40原子%以下、且つ結晶粒径が5Åないし300Åである微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層として用い、且つその膜厚が1μm以下であることを特徴とする。

【0010】また、前記結晶粒径を10Åないし200Åするとよい。

【0011】上記の構成によれば、膜厚の薄い微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層に用いて、変換効率の良好な光起電力装置が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態につき図面を参照して説明する。図1は微結晶シリコンゲルマニウム( $\text{SiGe}$ )膜を光活性層に用いたこの発明の実施形態にかかる光起電力装置を示す断面図である。

【0013】図1に示すようにこの発明にかかる光起電力装置は、ガラス、金属などからなる支持基板1上に、銀( $\text{Ag}$ )などの高反射金属膜2が形成される。なお、基板1表面には光閉じ込め効果を備えるために、エッチングなどにより微小の凹凸が形成されている。この凹凸は高反射金属膜2表面に設けてもよい。そして、高反射金属膜2上に膜厚500Åの $\text{ZnO}$ からなる透明導電膜3が設けられる。この透明導電膜3は次に形成される $\text{n型微結晶シリコン(Si)}$ 層4と高反射金属膜2との合金化反応等を阻止する。

【0014】この透明導電膜3上に、膜厚300Åの $\text{n型微結晶Si}$ 膜4、膜厚5000Åのこの発明にかかる $\text{i型微結晶SiGe}$ 膜5及び膜厚300Åの $\text{p型微結晶Si}$ 膜6が順次積層形成されている。そして、 $\text{p型微結晶Si}$ 膜6上に膜厚500Åの $\text{ZnO}$ からなる表面透明導電膜7が設けられている。さらに、透明導電膜7上に銀などからなる櫛形電極8が設けられる。光は透明導電膜7側から入射する。

【0015】上記した $\text{ZnO}$ 膜はスパッター法、 $\text{n型微結晶Si}$ 膜4と $\text{p型微結晶Si}$ 膜6は13.56MHzの平行平板型RFプラズマCVDにより形成されている。尚、微結晶 $\text{SiGe}$ 膜5以外の部分は特に作成法の指定はなく、この発明の効果が得られるものであれば何でもよい。また、透明導電膜3、7は $\text{ZnO}$ 膜以外の $\text{S}$

nO<sub>2</sub>膜、ITOでも良い。

【0016】ところで、通常微結晶シリコンを光活性層に用いた光起電力素子は、2μm以上の膜厚を要するが、使用材料量、スループット、素子の安定性等を考慮すると、光活性層の膜厚は0.1~1.0μmが適当である。そこで、この発明の特徴とするi型微結晶SiGe膜5は次のように形成している。

【0017】微結晶SiGe膜5は、13.56MHzの平行平板RFプラズマCVDにより、投入電力は200mW/cm<sup>2</sup>、圧力は39.9Pa、基板温度250℃で形成する。この条件下では、微結晶SiGe膜の粒径は、水素希釈率(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)に依存しており、水素希釈率が高いほど高くなる。また、ゲルマン流量比(GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を替えることにより、膜中のGeの組成比が変化する。ゲルマン流量比(GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を10%にすると、微結晶SiGe膜5のGe組成比は30原子%になる。

尚、プラズマCVDの電源周波数は特に指定するもので\*

粒径(結晶)サイズ=(0.9×X線波長)/(回折信号の反値幅COS(回折角度))

【0021】尚、この実施形態におけるX線回折測定条件は、X線源:Cu「Kα」(40.0kV、40.0m)、波長:1.54060Åである。

【0022】図2から分かるように、粒径が5Å未満及び300Åを越えると、僅かな変化によっても変換効率が大幅に減少する。一方、粒径が5Å以上300Å以下の場合には、信号強度が多少変化しても変換効率は僅かしか変化しない。量産効率等を考慮した場合、多少の組成の変化により大幅に変換効率が変化することは好ましくない。このため、粒径が5Å以上300Å以下の場合であれば、組成の変化によっても大幅に変換効率がかわ

らざよい特性が得られる。さらに、粒径が10Å以上200Å以下の場合には、より良好な結果が得られる。

【0023】ところで、通常多結晶と呼ばれる粒径10μm以上のシリコン等の材料では、粒界に存在する欠陥によって、キャリアの再結合が起こったり、粒界の発生する電氣的障壁によりキャリアの流れが妨害されることがあり、粒界の少ない大粒径の材料が好ましい。しかし、この発明のようにある程度粒径の小さい微結晶材料では粒界同士の距離は短く、キャリアは常に粒界の影響を受けている。従って、不均一な多結晶材料と異なり、微結晶材料は均一な材料といえる。このため、上記に示したように、この発明の条件が整えば、キャリアは粒界が多いにも関わらず、電氣的障壁に乱されことなくスムーズに流れることができる。

【0024】このように、この発明の微結晶SiGeは粒径の大きな多結晶シリコンとは異なり、5Å~300Åの粒径で特性が改善する。また、粒径が小さいことにより、通常材料特性の他、量子光学的な性質も現れるため結晶にはない効果が得られる場合があり、結晶粒の小さい多結晶ではなく新たな材料としてとらえた方が適

\*はなく、さらに高周波であってもかまわないし、直流であってもかまわない。

【0018】上記ゲルマン流量比(GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を10%の条件で作成すると、微結晶SiGe膜5のGe組成比は30原子%となる。そして、水素希釈率(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を10から100まで変化させることにより、粒径が変化する。Ge組成比が30原子%の微結晶SiGe膜において水素希釈率(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を10から100まで変化させて粒径を変化させた微結晶SiGe膜5を形成した。尚、膜厚は微結晶シリコンの場合の1/4である5000Åである。この膜を光活性層として用いた光起電力装置をAM-1.5、100mW/cm<sup>2</sup>照射下で変換効率を測定した結果を図2に示す。

【0019】ここで、粒径はX線回折(XD)スペクトルからScherrerの式により求めた。

【0020】

【数1】

当であると思われる。

【0025】次に、13.56MHzの平行平板RFプラズマCVDにより、投入電力は200mW/cm<sup>2</sup>、圧力は39.9Pa、基板温度250℃に設定し、水素希釈率(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を制御し、粒径が150Åになるようにし、ゲルマン流量比(GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>+GeH<sub>4</sub>)を5%から50%まで変化させて、Geの組成比を変化させて微結晶SiGe膜を形成した。そして、この微結晶シリコンゲルマニウム膜を光活性層に用いた光起電力装置を作成した。これら光起電力装置をAM-1.5、100mW/cm<sup>2</sup>照射下で測定した変換効率の変化を図3に示す。この図3より、Geの組成比が20原子%から40原子%の間で良好な値が得られていることが分かる。

【0026】次に、この発明の第2の実施形態を図4に示す。図4は、この発明の第2の実施形態にかかる光起電力装置を示す断面図である。尚、上記した実施の形態と同じ部分には、同じ符号を付し、説明を省略する。この実施の形態は、nip構造の半導体層を数段階積層した構造を持つ。すなわち、支持基板1上に高反射金属膜2、透明導電膜3を設け、その上にn型微結晶Si膜4(4a)、i型半導体膜5(5a)、p型半導体膜6(6a)をこの順序で数段階積層形成している。

【0027】図4に示す実施形態は、図1に示す実施形態の光起電力素子の入射側にn型微結晶Si膜4a、i型非晶質Si膜5a、p型非晶質SiC膜6aの光起電力素子を積層した構造である。p型非晶質SiC膜6aとi型非晶質Si膜5aは13.56MHzの平行平板型RFプラズマCVDで形成されている。それ以外は上記した実施形態と同じである。

【0028】上記した第2の実施形態では、第1の実施

形態と同測定条件下で、短絡電流  $12 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧  $1.30 \text{ V}$ 、曲線因子  $0.71$ 、変換効率  $11\%$ を示した。これも微結晶  $\text{SiGe}$  活性層を微結晶  $\text{Si}$  にした以外は同条件で形成した光起電力素子と同等の値であり、本発明の効果が示された。

【0029】なお、この発明は、上記した第1の実施形態のように、基板上に  $\text{nip}$  構造の半導体層を単層に形成した構造、第2の実施形態のように、基板上に  $\text{nip}$  構造の半導体層を2層に形成した構造の光起電力装置に限らず、3層以上の構造を有する積層型光起電力装置にも適用することはもちろん可能である。さらに、上記実施の形態とは逆の方向から光が入射するタイプ、すなわち、基板側から光が入射するタイプの光起電力装置にももちろんこの発明は適用できる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、膜厚の薄い微結晶シリコンゲルマニウムを光活性層に用いて、変換効率の良好な光起電力装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】微結晶シリコンゲルマニウム ( $\text{SiGe}$ ) 膜を\*

\* 光活性層に用いたこの発明の実施形態にかかる光起電力装置を示す断面図である。

【図2】  $\text{Ge}$  組成が30原子%の微結晶  $\text{SiGe}$  膜の粒径を変化させたものを光活性層に用いた光起電力装置の変換効率を測定した特性図である。

【図3】  $\text{Ge}$  組成比を変化させた微結晶  $\text{SiGe}$  を光活性層に用いた光起電力装置の変換効率を測定した特性図である。

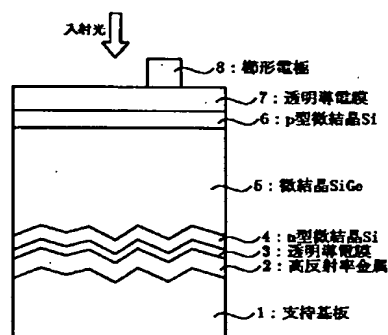
【図4】 この発明の第2の実施形態にかかる光起電力素子を示す断面図である。

【図5】 従来の光起電力素子の構造を示す断面図である。

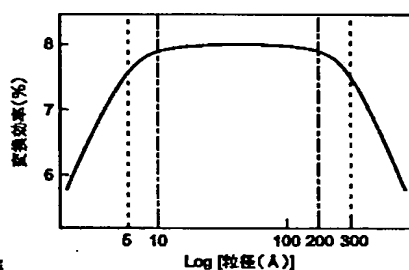
【符号の説明】

- 1 支持基板
- 2 高反射率金属膜
- 3 透明導電膜
- 4  $\text{n}$ 型微結晶  $\text{Si}$  膜
- 5  $\text{i}$ 型微結晶  $\text{SiGe}$  膜
- 6  $\text{p}$ 型微結晶  $\text{Si}$  膜
- 7 表面透明導電膜
- 8 櫛形電極

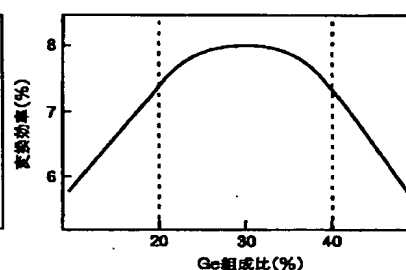
【図1】



【図2】

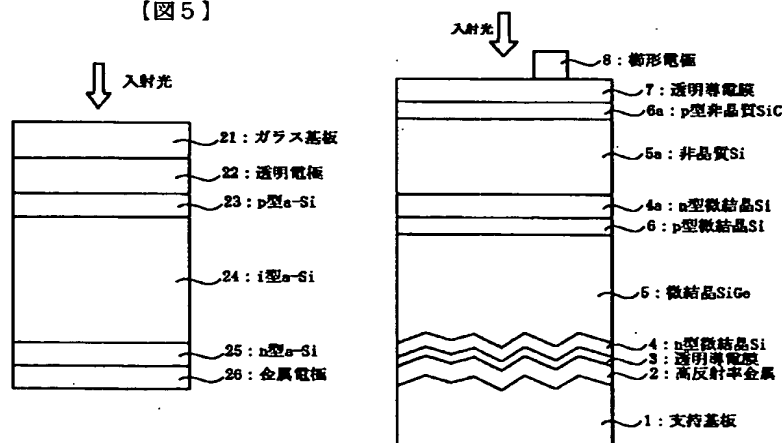


【図3】



【図4】

【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年7月19日(2001.7.19)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】上記したa-Si光起電力装置は、光照射後、光劣化が生じることが知られている。そこで、薄膜で且つ光照射に対して安定性の高い材料として、微結晶シリコンがあり、この微結晶シリコンを光活性層に用い\*

粒径(結晶)サイズ=(0.9×X線波長)/(回折信号の半値幅COS(回折角度))

\*た光起電力装置が提案されている。この微結晶シリコンは微結晶Si相とa-Si相とが混在する薄膜である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【数1】